

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. Dezember 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/103830 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation: **B01J 23/46,**  
21/06, 35/10, C07C 5/10

Recklinghausen (DE). **BROCKSIEN, Frank** [DE/DE];  
Danzigerstrasse 10, 48249 Dülmen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/04386**

(74) Gemeinsamer Vertreter: **OXENO OLEFIN-  
CHEMIE GMBH**; Intellectual Property Management,  
Patente-Marken, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. April 2003 (26.04.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
102 25 565.2 10. Juni 2002 (10.06.2002) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **OXENO OLEFINCHEMIE GMBH** [DE/DE];  
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GRASS, Michael**  
[DE/DE]; Mosskamp 21 b, 45721 Haltern am See (DE).  
**KAIZIK, Alfred** [DE/DE]; Gendorfer Strasse 30, 45772  
Marl (DE). **BÜSCHKEN, Wilfried** [DE/DE]; Rosenkamp  
10, 45721 Haltern am See (DE). **TUCHLENSKI,**  
**Axel** [DE/DE]; Siepenstrasse 7, 45478 Mülheim (DE).  
**MASCHMEYER, Dietrich** [DE/DE]; Wickingstrasse  
5 a, 45657 Recklinghausen (DE). **GAUDSCHUN,**  
**Kurt-Alfred** [DE/DE]; Rheinlandstrasse 12, 45665

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/103830 A1

(54) Title: **CATALYST AND METHOD FOR HYDROGENATING AROMATIC COMPOUNDS**

(54) Bezeichnung: **KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR HYDRIERUNG VON AROMATISCHEN VERBINDUNGEN**

(57) Abstract: The invention relates to the hydrogenation of aromatic compounds, particularly the production of alicyclic polycarboxylic acids or esters thereof by the nucleus hydrogenation of the corresponding aromatic polycarboxylic acids or esters thereof, and to catalysts suited therefor.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Hydrierung von aromatischen Verbindungen, insbesondere die Herstellung von alicyclischen Polycarbonsäuren oder deren Estern durch Kernhydrierung der entsprechenden aromatischen Polycarbonsäuren oder deren Ester, sowie hierfür geeignete Katalysatoren.

**Katalysator und Verfahren zur Hydrierung von aromatischen Verbindungen**

Die Erfindung betrifft die Hydrierung von aromatischen Verbindungen, insbesondere die Herstellung von alicyclischen Polycarbonsäuren oder deren Ester durch Kernhydrierung der  
5 entsprechenden aromatischen Polycarbonsäuren oder deren Ester, sowie hierfür geeignete Katalysatoren.

Alicyclische Polycarbonsäureester, wie beispielsweise die Ester der Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, werden als Schmierölkomponente und als Hilfsmittel bei der Metallverarbeitung  
10 eingesetzt. Weiterhin finden sie als Weichmacher für Polyolefine und für PVC Verwendung.

Für die Weichmachung von PVC werden zur Zeit überwiegend Ester der Phthalsäure, wie beispielweise Dibutyl-, Dioctyl-, Dinonyl- oder Didecylester, verwendet. Da über die Verwendung dieser Phthalate in letzter Zeit zunehmend kontrovers diskutiert wird, muss  
15 befürchtet werden, dass deren Einsatz in Kunststoffen eingeschränkt werden könnte. Alicyclische Polycarbonsäureester, von denen einige in der Literatur bereits als Weichmacher für Kunststoffe beschrieben sind, könnten dann als geeignete Ersatzstoffe zur Verfügung stehen.

20 In den meisten Fällen ist der wirtschaftlichste Weg zur Herstellung von alicyclischen Polycarbonsäureestern die Kernhydrierung der entsprechenden aromatischen Polycarbonsäureester, beispielsweise der o. g. Phthalate. Es sind hierzu bereits einige Verfahren bekannt:

25 In US 5 286 898 und US 5 319 129 werden Verfahren beschrieben, mit denen Dimethylterephthalat an geträgerten Pd-Katalysatoren, die mit Ni, Pt und/oder Ru dotiert sind, bei Temperaturen größer oder gleich 140 °C und einem Druck zwischen 50 und 170 bar zum entsprechenden Hexahydrodimethylterephthalat hydriert werden kann.

30 US 3 027 398 offenbart die Hydrierung von Dimethylterephthalat an geträgerten Ru-Katalysatoren bei 110 bis 140°C und 35 bis 105 bar.

In DE 28 23 165 werden aromatische Carbonsäureester an geträgerten Ni, Ru, Rh und/oder Pd-

Katalysatoren zu den entsprechenden alicyclischen Carbonsäureestern bei 70 bis 250 °C und 30 bis 200 bar hydriert. Dabei wird ein makroporöser Träger mit einer mittleren Porengröße von 70 nm und einer BET-Oberfläche von ca. 30 m<sup>2</sup>/g eingesetzt.

- 5 In WO 99/32427 und WO 00/78704 werden Verfahren zur Hydrierung von Benzolpolycarbonsäureestern zu den entsprechenden alicyclischen Verbindungen offengelegt. Dabei werden Trägerkatalysatoren eingesetzt, die ein Metall der VIII. Nebengruppe alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems enthalten und Makroporen aufweisen. Als bevorzugtes Metall der VIII. Nebengruppe wird  
10 Ruthenium eingesetzt. Zur Hydrierung werden drei verschiedene Katalysatortypen eingesetzt, die sich im Wesentlichen durch ihre mittleren Porendurchmesser und ihre BET-Oberflächen unterscheiden.

Katalysator I: mittlerer Porendurchmesser größer 50 nm und BET-Oberfläche kleiner 30 m<sup>2</sup>/g

- 15 Katalysator II: mittlerer Porendurchmesser 5 bis 20 nm und BET-Oberfläche größer 50 m<sup>2</sup>/g

Katalysator III: mittlerer Porendurchmesser größer 100 nm und BET-Oberfläche kleiner 15 m<sup>2</sup>/g

- 20 Die für die Kernhydrierung von aromatischen Carbonsäuren oder deren Ester eingesetzten Katalysatoren sollen eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit ermöglichen, nur einen geringen Anteil an Nebenprodukten generieren und eine lange Standzeit aufweisen.

- Die Aktivität und Selektivität von Hydrierkatalysatoren hängt von deren  
25 Oberflächeneigenschaften wie Porengröße, BET-Oberfläche oder Oberflächenkonzentration der aktiven Metalle ab.

- Nun ist ein Katalysator in einem kontinuierlich betriebenen Verfahren mechanischen, thermischen und chemischen Belastungen ausgesetzt, die die Porengröße bzw. die BET-  
30 Oberfläche verändern und damit die Aktivität und Selektivität dieses Katalysators herabsetzen.

So ist an vielen Katalysatoren neben der mechanischen Abrasion ein Vergrößern der

Porenvolumina und Durchmesser durch Säurefraß zu beobachten.

Aromatische Polycarbonsäureester enthalten häufig geringe Mengen an Carbonsäuren, zusätzlich entstehen während der Kernhydrierung von Estern Säurespuren. Partialester von Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäuren als solche sind aufgrund ihrer Struktur acide. Daher sollte ein für ein kontinuierliches Verfahren geeigneter Hydrierkatalysator auch bei höheren Temperaturen unter den Hydrierbedingungen gegen Säure beständig sein.

Die bekannten Katalysatoren erfüllen in Bezug auf die Aktivität, Selektivität oder Stabilität noch nicht die gewünschten Anforderungen. So ist beispielsweise bekannt, dass  $\gamma\text{-Al}_2\text{-O}_3$  im Unterschied zu  $\alpha\text{-Al}_2\text{-O}_3$  nicht ausreichend säurestabil ist.

Es bestand daher die Aufgabe, die Katalysatoren für die Kernhydrierung von aromatischen Carbonsäuren und/oder deren Estern mit verbesserten Eigenschaftsprofilen zu entwickeln.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass Katalysatoren, die mindestens ein Metall der achten Nebengruppe enthalten und aus einem Trägermaterial mit einem mittleren Porendurchmesser von 25 bis 50 nm und einer spezifischen Oberfläche von größer 30 m<sup>2</sup>/g bestehen, aromatische Carbonsäuren und/oder deren Ester (Voll- oder Partialester) in hoher Selektivität und Raum-Zeit-Ausbeute ohne nennenswerte Nebenreaktionen zu den entsprechenden alicyclischen Polycarbonsäuren oder deren Ester hydrieren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Katalysator zur Hydrierung aromatischer Verbindungen zu den entsprechenden alicyclischen Verbindungen, der mindestens ein Metall der achten Nebengruppe des Periodensystems auf oder in einem Trägermaterial enthält, wobei das Trägermaterial einen mittleren Porendurchmesser von 25 bis 50 nm und eine spezifische Oberfläche größer 30 m<sup>2</sup>/g aufweist.

Katalysatoren dieser Art können besonders zur Hydrierung von aromatischen Verbindungen verwendet werden. Ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung von aromatischen Verbindungen mit Wasserstoff-haltigen Gasen an einem Katalysator, der mindestens ein Metall der achten Nebengruppe des Periodensystems auf oder in einem Trägermaterial enthält, wobei

dass das Trägermaterial einen mittleren Porendurchmesser von 25 bis 50 nm und eine spezifische Oberfläche größer  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist, ist daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

- 5 Die Katalysatoren können prinzipiell alle Metalle der achten Nebengruppe des Periodensystems enthalten. Vorzugsweise werden als Aktivmetalle Platin, Rhodium, Palladium, Kobalt, Nickel oder Ruthenium oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon eingesetzt, wobei insbesondere Ruthenium als Aktivmetall eingesetzt wird.
- 10 Neben den bereits genannten Metalle können zusätzlich mindestens ein Metall der ersten und/oder siebten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente in den Katalysatoren enthalten sein. Bevorzugt wird Rhenium und/oder Kupfer eingesetzt.

- Der Gehalt der Aktivmetalle, d. h. der Metalle der ersten und/oder siebten und/oder achten
- 15 Nebengruppe beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 30 Massen-%. Der Edelmetallgehalt, d. h. der Metalle der achten Nebengruppe (genauer: der fünften und sechsten Periode), berechnet als Metall liegt im Bereich von 0,1 bis 10 Massen-%, insbesondere im Bereich von 0,8 bis 5 Massen-%, ganz besonders zwischen 1 und 3 Massen-%.

- 20 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren werden Trägermaterialien mit einem mittleren Porendurchmesser, der im Bereich von 25 bis 50 nm liegt, verwendet. (Die Bestimmung des mittleren Porendurchmesser erfolgt durch Hg-Porosimetrie, insbesondere nach DIN 66133.)

- 25 Bei den eingesetzten Trägermaterialien kann zwischen Mikroporen (Porendurchmesser kleiner 2 nm), Mesoporen (Porendurchmesser 2 bis 50 nm) und Makroporen (Porendurchmesser größer 50 nm) unterschieden werden. So sind hinsichtlich der Porenart Trägermaterialien mit folgenden Porenkombinationen einsetzbar.

- a) nur Mesoporen
- 30 b) Mikroporen und Mesoporen
- c) Mesoporen und Makroporen
- d) Mikroporen und Mesoporen und Makroporen

e) Mikroporen und Makroporen.

Entscheidend für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist, dass unabhängig von der Porengrößenverteilung der mittlere Porendurchmesser des Trägermaterials zwischen 25 und 50 nm liegt. Vorzugsweise beträgt der mittlere Porendurchmesser 25 bis 40 nm, ganz besonders bevorzugt 30 bis 40 nm.

Daher können auch Trägermaterialien mit hohem Makroporenanteil (> 550 %) eingesetzt werden, sofern der mittlere Porendurchmesser zwischen 25 und 50 nm, vorzugsweise zwischen 25 und 40 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 30 und 40 nm beträgt.

Die spezifische Oberfläche des Trägers (bestimmt nach dem BET-Verfahren durch Stickstoff-Adsorption, gemäß DIN 66131 ist größer als 30 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt beträgt die spezifische Oberfläche 30 bis 90 m<sup>2</sup>/g bzw. 35 bis 90 m<sup>2</sup>/g, insbesondere zwischen 40 bis 60 m<sup>2</sup>/g.

In einer speziellen Ausführung der Erfindung werden zur Herstellung der Katalysatoren Trägermaterialien verwendet, bei denen über 90 %, insbesondere über 95 % des Gesamtporenvolumens auf Mikro- und Mesoporen, d. h. Poren mit einem Durchmesser zwischen 0.1 und 50 nm, bevorzugt zwischen 0.1 und 20 nm, entfällt.

Als Träger für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren werden Feststoffe eingesetzt, deren mittlere Porendurchmesser und deren spezifische Oberfläche in den oben genannten Bereichen liegen. Als Träger können beispielsweise folgende Stoffe verwendet werden: Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Alumosilikat, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid und/oder Zinkoxid oder deren Gemische.

Bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren Träger verwendet, die unter Hydrierbedingungen gegen Carbonsäuren resistent sind. Dies sind beispielsweise Aktivkohle, Siliciumcarbid, Siliciumdioxid, Titandioxid und/oder Zirkondioxid bzw. Gemische aus diesen Verbindungen.

Ganz besonders bevorzugt werden Titandioxide als Trägermaterialien verwendet. Titandioxid

tritt in drei Modifikationen auf (Anatas, Rutil, Brookit) auf, von denen Anatas und Rutil die häufigsten sind. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren können alle Titandioxid-Modifikationen, Titandioxide, bei denen mindestens zwei Modifikationen nebeneinander vorliegen, oder Gemische unterschiedlicher Titandioxide verwendet werden, wenn sie hinsichtlich des mittleren Porendurchmessers und spezifischer Oberfläche im erfindungsgemäßen Bereich liegen. Ein bevorzugtes Trägermaterial ist Aerolyst 7711® (Verkaufsprodukt der Degussa AG, Düsseldorf). Dieser Träger besteht zu 15- 20 Massen-% aus Rutil und zu 80- 85 Massen-% aus Anatas. Weitere Titandioxidträger, die sich zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen, sind beispielsweise Träger, die auf Basis von Titanoxiden aus einem Schwefelsäure-Verfahren hergestellt werden. Sie enthalten in der Regel > 98 % Anatas.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können durch Auftragen mindestens eines Metalls der achten Nebengruppe des Periodensystems und gegebenenfalls mindestens eines Metalls der ersten und/oder siebten Nebengruppe des Periodensystems auf einem geeigneten Träger erhalten werden. Es ist auch möglich, die Aktivmetalle und den Träger gleichzeitig herzustellen, d. h. einen Vollkatalysator einzusetzen.

Die Auftragung kann durch Tränken des Trägers in wässrigen Metallsalzlösungen, wie z. B. wässrigen Rutheniumsalzlösungen, durch Aufsprühen entsprechender Metallsalzlösungen auf den Träger oder durch andere geeignete Verfahren erreicht werden. Als Metallsalze der ersten, siebten oder achten Nebengruppe des Periodensystems eignen sich die Nitrate, Nitrosylnitrate, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetonate, Chlorokomplexe, Nitritokomplexe oder Aminkomplexe der entsprechenden Metalle, wobei die Nitrate und Nitrosylnitrate bevorzugt sind.

Bei Katalysatoren, die neben dem Metall der achten Nebengruppe des Periodensystems noch weitere Metalle als Aktivmetall aufgetragen enthalten, können die Metallsalze bzw. Metallsalzlösungen gleichzeitig oder nacheinander aufgebracht werden.

Die mit Metallsalzlösung beschichteten bzw. getränkten Träger werden anschließend, vorzugsweise bei Temperaturen von 80 bis 150 °C, getrocknet und wahlweise bei

Temperaturen von 200 bis 600°C calciniert. Bei getrennter Auftränkung wird der Katalysator nach jedem Tränkschritt getrocknet und wahlweise calciniert, wie oben beschrieben. Die Reihenfolge, in der Aktivkomponenten aufgebracht werden, ist dabei frei wählbar.

- 5 Optional kann die Aufbringung der Aktivkomponente(n), Trocknung und Calciniierung in einem Arbeitsgang erfolgen, beispielsweise durch Aufsprühen einer wässrigen Metallsalzlösung auf den Träger bei Temperaturen über 200°C.

- Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden zweckmäßig in eine Form gebracht, die bei der  
10 Hydrierung einen geringen Strömungswiderstand bietet, wie beispielsweise Tabletten, Zylinder, Strangextrudate oder Ringe. Die Formgebung kann dabei wahlweise an verschiedenen Stellen der Katalysatorherstellung erfolgen.

- Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Hydrierung in flüssiger Phase oder in der Gasphase  
15 durchgeführt. Die Hydrierung kann an suspendierten oder stückigen im Festbett angeordneten Katalysatoren kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird eine kontinuierliche Hydrierung an einem im Festbett angeordnetem Katalysator, bei dem sich unter Reaktionsbedingungen die Produkt/Eduktphase hauptsächlich im flüssigen Zustand befindet, bevorzugt.

20

- Wenn die Hydrierung kontinuierlich an einem im Festbett angeordneten Katalysator durchgeführt wird, ist es zweckmäßig, den Katalysator vor der Hydrierung in die aktive Form zu überführen. Dies kann durch Reduktion des Katalysators mit Wasserstoff-haltigen Gasen nach einem Temperaturprogramm erfolgen. Dabei kann die Reduktion gegebenenfalls in  
25 Gegenwart einer flüssigen Phase, die über den Katalysator rieselt, durchgeführt werden. Als flüssige Phase kann dabei ein Lösemittel oder das Hydrierprodukt eingesetzt werden.

- Für das erfindungsgemäße Verfahren können unterschiedliche Verfahrensvarianten gewählt werden. Es kann adiabatisch, polytrop oder praktisch isotherm, d. h. mit einem  
30 Temperaturanstieg von typischerweise kleiner als 10 °C, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Im letzteren Falle kann man alle Reaktoren, zweckmäßig Rohrreaktoren, adiabatisch oder praktisch isotherm sowie einen oder mehrere adiabatisch und die anderen praktisch



isotherm betreiben. Weiterhin ist es möglich, die aromatischen Verbindungen im geraden Durchgang oder unter Produktrückführung zu hydrieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in der Flüssig/Gas-Mischphase oder  
5 Flüssigphase in Dreiphasenreaktoren im Gleichstrom durchgeführt, wobei das Hydriergas in an sich bekannter Weise im flüssigen Edukt/Produktstrom verteilt wird. Im Interesse einer gleichmäßigen Flüssigkeitsverteilung, einer verbesserten Reaktionswärmeabfuhr und einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute werden die Reaktoren vorzugsweise mit hohen Flüssigkeitsbelastungen von 15 bis 120, insbesondere von 25 bis 80 m<sup>3</sup> pro m<sup>2</sup> Querschnitt des  
10 leeren Reaktors und Stunde betrieben. Wird ein Reaktor im geraden Durchgang betrieben, so kann die spezifische Katalysatorbelastung (LHSV) Werte zwischen 0,1 und 10 h<sup>-1</sup> annehmen.

Die Hydrierung kann in Ab- oder vorzugsweise in Anwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Als Lösemittel können alle Flüssigkeiten eingesetzt werden, die mit dem  
15 Edukt und Produkt eine homogene Lösung bilden, sich unter Hydrierbedingungen inert verhalten und sich leicht vom Produkt abtrennen lassen. Das Lösemittel kann auch ein Gemisch mehrerer Stoffe sein und gegebenenfalls Wasser enthalten.

Beispielsweise können folgende Stoffe als Lösemittel eingesetzt werden:

20 Geradkettige oder cyclische Ether, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan, sowie aliphatische Alkohole, in denen der Alkylrest 1 bis 13 Kohlenstoffatome aufweist.

Bevorzugt verwendbare Alkohole sind Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, n-Pentanol, 2-Ethylhexanol, Nonanole, technische Nonanolgemische, Decanol, technische Decanolgemische,  
25 Tridecanole.

Bei Einsatz von Alkoholen als Lösemittel kann es zweckmäßig sein, denjenigen Alkohol oder dasjenige Alkoholgemisch zu verwenden, das bei der Verseifung des Produkts entstehen würde. Dadurch würde die Nebenproduktbildung durch Umesterung ausgeschlossen. Ein  
30 weiteres bevorzugtes Lösemittel ist das Hydrierprodukt selbst.

Durch die Verwendung eines Lösemittels kann die Aromatenkonzentration im Reaktorzulauf

begrenzt werden, wodurch eine bessere Temperaturkontrolle im Reaktor erreicht werden kann. Dies kann eine Minimierung von Nebenreaktionen und somit eine Erhöhung der Produktausbeute zur Folge haben. Bevorzugt liegt der Aromatengehalt im Reaktorzulauf zwischen 1 und 35 %, insbesondere zwischen 5 und 25 %. Der gewünschte  
5 Konzentrationsbereich kann bei Reaktoren, die in Schlaufenfahrweise betrieben werden, durch das Kreislaufverhältnis (Mengenverhältnis von rückgeführten Hydrieraustrag zu Edukt) eingestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einem Druckbereich von 3 bis 300 bar, insbesondere  
10 zwischen 15 und 200 bar, ganz besonders zwischen 50 und 200 bar durchgeführt. Die Hydriertemperaturen liegen zwischen 50 und 250, insbesondere zwischen 100 und 200 °C.

Als Hydriergase können beliebige Wasserstoff-haltige Gasgemische, die keine schädlichen Mengen an Katalysatorgiften wie beispielsweise Kohlenmonoxid oder Schwefelwasserstoff  
15 enthalten, eingesetzt werden. Die Verwendung von Inertgasen ist optional, bevorzugt wird Wasserstoff in einer Reinheit von größer 95 %, insbesondere größer 98 % eingesetzt. Inertgasbestandteile können beispielsweise Stickstoff oder Methan sein.

Die einzelnen Reaktoren können mit Frisch-Wasserstoff beschickt werden. Um den  
20 Wasserstoffverbrauch und die mit dem Abgas bedingten Austragsverluste zu minimieren, ist es jedoch zweckmässig, das Abgas eines Reaktors als Hydriergas eines anderen Reaktors zu verwenden. Beispielsweise ist es bei einem Verfahren, das in zwei hintereinander geschalteten Reaktoren durchgeführt wird, vorteilhaft, Frisch-Wasserstoff in den zweiten Reaktor einzuspeisen und das Abgas des zweiten Reaktors in den ersten Reaktor zu leiten. In diesem  
25 Falle strömen Einsatzstoff und Hydriergas in entgegengesetzter Reihenfolge durch die Reaktoren. Es ist zweckmässig, den Wasserstoffüberschuss, bezogen auf die stöchiometrisch notwendige Menge, unter 30 %, insbesondere unter 10 %, ganz besonders unter 5 % zu halten.

Werden Nonylphthalate oder Gemische von Nonylphthalate zu den entsprechenden 1.2-  
30 Cyclohexandicarbonsäureestern umgesetzt, so wird die Hydrierung vorzugsweise in der Flüssig/Gas-Mischphase oder Flüssigphase in zwei hintereinandergeschalteten Reaktoren durchgeführt. Dabei wird der erste Reaktor in Schlaufenfahrweise betrieben, d. h. ein Teil des

Hydrierabstrags des ersten Reaktors wird zusammen mit Frisch-Edukt auf den Kopf des ersten Reaktors geleitet. Der andere Teil des Abstrags des ersten Reaktors wird in einem zweiten Reaktor im geraden Durchgang hydriert. Es ist auch möglich, anstelle eines grossen Schlaufenreaktors mehrere kleinere Schlaufenreaktoren, die in Reihe oder parallel angeordnet  
5 sind, zu verwenden. Ebenso ist es möglich, anstatt eines grossen Reaktors, der im geraden Durchgang durchströmt wird, mehrere Reaktoren, die in Reihe oder parallel miteinander verschaltet sind, zu betreiben. Bevorzugt wird jedoch nur ein Schlaufenreaktor und nur ein Reaktor, der im geraden Durchgang betrieben wird, verwendet.

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Im Zulauf des ersten Reaktors (Schlaufenreaktor) liegt die Konzentration des Edukts zwischen 5 und 30 Massen-%, insbesondere zwischen 8 und 15 Massen-%.

- 15 Im Hydrierabtrag des ersten Reaktors liegt die Konzentration des Edukts zwischen 0,3 und 8 Massen-%, insbesondere zwischen 1,5 und 4 Massen-%.

Die spezifische Katalysatorbelastung (LHSV, Liter Frisch-Edukt je Liter Katalysator je Stunde) im Schlaufenreaktor beträgt 0,1 bis 5, h<sup>-1</sup> insbesondere 0,5 bis 3 h<sup>-1</sup>.

20

Die Oberflächenbelastung im Schlaufenreaktor liegt im Bereich von 25 bis 140 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h, insbesondere im Bereich von 50 bis 90 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h.

- Die durchschnittlichen Hydriertemperaturen im Schlaufenreaktor sind 70 bis 150 °C,  
25 insbesondere 80 bis 120 °C.

Der Hydrierdruck im Schlaufenreaktor beträgt 25 bis 200 bar, insbesondere 80 bis 110 bar.

- Im Edukt des zweiten Reaktors ist die Konzentration an Edukt kleiner als 0,3 Massen-%,  
30 insbesondere kleiner als 0,1 Massen-%, ganz besonders kleiner als 0,05 Massen-%.

Die spezifische Katalysatorbelastung im zweiten Reaktor (Liter Nonylphthalat je Liter

Katalysator je Stunde) beträgt 1 bis  $8 \text{ h}^{-1}$ , insbesondere 2 bis  $5 \text{ h}^{-1}$ .

Im zweiten Reaktor liegt die durchschnittliche Temperatur zwischen 70 und  $150^\circ\text{C}$ , insbesondere 80 und  $120^\circ\text{C}$ .

5

Der Hydrierdruck im zweiten Reaktor beträgt 25 bis 200 bar, insbesondere 80 bis 100 bar.

Die Verfahrensvarianten eignen sich insbesondere zur Hydrierung von Phthalsäureestern, besonders für Nonylphthalate (als Isomerengemisch „Isononylphthalat“ z. B. VESTINOL 9 der  
10 OXENO GmbH).

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können aromatische Verbindungen, wie aromatische Poly- und/oder Monoarbonsäuren oder deren Derivate, insbesondere deren Alkylester zu den entsprechenden alicyclischen Polycarbonsäureverbindungen umgesetzt werden. Dabei können  
15 sowohl Vollester als auch Partialester hydriert werden. Unter Vollester wird eine Verbindung verstanden, bei der alle Säuregruppen verestert sind. Partialester sind Verbindungen mit mindestens einer freien Säuregruppe (oder ggf. einer Anhydridgruppe) und mindestens einer Estergruppe.

20 Werden im erfindungsgemäßen Verfahren Polycarbonsäureester eingesetzt, so enthalten diese bevorzugt 2, 3 oder 4 Esterfunktionen.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten aromatischen Verbindungen bzw. Polycarbonsäureester sind bevorzugt Benzol-, Diphenyl-, Naphthalin- und/oder  
25 Anthracenpolycarbonsäuren, deren Anhydride und/oder Ester wie z. B. Alkylester mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Die so erhaltenen alicyclischen Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate bestehen aus einem oder mehreren, ggf. durch eine C-C-Bindung verknüpfte oder ankondensierte  $\text{C}_6$ -Ringe.

30 Die Alkoholkomponente der aromatischen Verbindungen (sofern als Carbonsäureester eingesetzt) besteht bevorzugt aus verzweigten oder unverzweigten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxyalkylgruppen mit 1 - 25 Kohlenstoffatomen. Diese können in einem Molekül eines

Polycarbonsäureestern gleich oder unterschiedlich sein, d. h. sie können gleiche oder verschiedene Isomeren oder Kettenlängen besitzen. Selbstverständlich können auch Isomere bezüglich des Substitutionsmusters des aromatischen Systems in Form eines Gemisches eingesetzt werden, z. B. ein Gemisch aus Phthalsäureester und Terephthalsäureester.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydrierung der 1,2-; 1,3- oder 1,4-Benzoldicarbonsäureester, und/oder der 1,2,3-; 1,2,4- oder 1,3,5-Benzoltricarbonsäureester, d. h. es werden die Isomere der 1,2-; 1,3- oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäureester, oder der 1,2,3-; 1,3,5- oder 1,2,4-Cyclohexantricarbonsäureester erhalten.

10

Im erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise Ester folgender aromatischer Carbonsäuren eingesetzt werden: 1,2-Naphthalindicarbonsäure, 1,3-Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 1,6-Naphthalindicarbonsäure, 1,7-Naphthalindicarbonsäure, 1,8-Naphthalindicarbonsäure, Phthalsäure (Benzol-1,2-dicarbonsäure), Isophthalsäure (Benzol-1,3-dicarbonsäure), Terephthalsäure (Benzol-1,4-dicarbonsäure), Benzol-1,2,3-tricarbonsäure, Benzol-1,2,4-tricarbonsäure (Trimellitsäure), Benzol-1,3,5-tricarbonsäure (Trimesinsäure), Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäure. Weiterhin können Säuren eingesetzt werden, die aus den genannten Säuren durch Substitution eines oder mehrerer am aromatischen Kern gebundenen Wasserstoffatome durch Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxyalkylgruppen entstehen.

15

20

Es ist möglich, Alkyl-, Cycloalkyl- sowie Alkoxyalkylester z. B. der oben genannten Säuren zu verwenden, wobei diese Reste unabhängig von einander 1 bis 25, insbesondere 3 bis 15, ganz besonders 8 bis 13 C-Atome, insbesondere 9 C-Atome, umfassen. Diese Reste können linear oder verzweigt sein. Hat ein Einsatzprodukt mehr als eine Estergruppe, dann können diese Reste gleich oder verschieden sein.

25

Im erfindungsgemäßen Verfahren können als Ester einer aromatischen Polycarbonsäure beispielsweise folgende Verbindungen eingesetzt werden: Terephthalsäuremonomethylester, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäurediethylester, Terephthalsäuredi-n-propylester, Terephthalsäuredibutylester, Terephthalsäurediisobutylester, Terephthalsäuredi-tert.-butylester,

30

Terephthalsäuremonoglykolester, Terephthalsäurediglykolester, Terephthalsäure-n-octylester,  
 Terephthalsäurediisooctylester, Terephthalsäuredi-2-ethylhexylester, Terephthalsäuredi-n-  
 nonylester, Terephthalsäurediisononylester, Terephthalsäuredi-n-decylester, Terephthalsäuredi-  
 n-undecylester, Terephthalsäurediisodecylester, Terephthalsäurediisododecylester,  
 5 Terephthalsäure-ditridecylester, Terephthalsäuredi-n-octadecylester,  
 Terephthalsäurediisooctadecylester, Terephthalsäuredi-n-eicosylester,  
 Terephthalsäuremonocyclohexylester, Phthalsäuremonomethylester, Phthalsäuredimethylester,  
 Phthalsäuredi-n-propylester, Phthalsäuredi-n-butylester, Phthalsäurediisobutylester,  
 Phthalsäuredi-tert.-butylester, Phthalsäuremonoglykolester, Phthalsäurediglykolester,  
 10 Phthalsäuredi-n-octylester, Phthalsäurediisooctylester, Phthalsäuredi-2-ethylhexylester,  
 Phthalsäuredi-n-nonylester, Phthalsäurediisononylester, Phthalsäuredi-n-decylester,  
 Phthalsäuredi-2-propylheptylester, Phthalsäurediisodecylester, Phthalsäuredi-n-undecylester,  
 Phthalsäurediisoundecylester, Phthalsäureditridecylester, Phthalsäuredi-n-octadecylester,  
 Phthalsäurediisooctadecylester, Phthalsäuredi-n-eicosylester, Phthalsäuremonocyclohexylester,  
 15 Phthalsäuredicyclohexylester, Isophthalsäuremonomethylester, Isophthalsäuredimethylester,  
 Isophthalsäuredimethylester, Isophthalsäurediethylester, Isophthalsäuredi-n-propylester,  
 Isophthalsäuredi-n-butylester, Isophthalsäurediisobutylester, Isophthalsäuredi-tert.-butylester,  
 Isophthalsäuremonoglykolester, Isophthalsäurediglykolester, Isophthalsäuredi-n-octylester,  
 Isophthalsäurediisooctylester, Isophthalsäuredi-2-ethylhexylester, Isophthalsäuredi-n-  
 20 nonylester, Isophthalsäurediisononylester, Isophthalsäuredi-n-decylester,  
 Isophthalsäurediisodecylester, Isophthalsäuredi-n-undecylester, Isophthalsäuredi-  
 isododecylester, Isophthalsäuredi-n-dodecylester, Isophthalsäureditridecylester,  
 Isophthalsäuredi-n-octadecylester, Isophthalsäurediisooctadecylester, Isophthalsäuredi-n-  
 eicosylester, Isophthalsäuremonocyclohexylester.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren ist prinzipiell auch auf Benzoesäure und deren Ester  
 anwendbar. Hierunter werden neben Benzoesäurealkylester auch Benzoate von Diolen, wie  
 beispielsweise Glycoldibenzoat, Diethylenglycolbenzoat, Triethylenglycoldibenzoat oder  
 Propylenglycoldibenzoat, verstanden. Die Alkoholkomponente der Benzoesäurealkylester kann  
 30 aus 1 bis 25, bevorzugt 8 bis 13 Kohlenstoffatomen, jeweils linear oder verzweigt, bestehen.

Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren Polycarbonsäureestern eingesetzt werden.

Solche Gemische können beispielsweise auf folgenden Wegen erhalten werden:

- a) eine Polycarbonsäure wird mit einem Alkohol derart partiell verestert, dass Voll- und Partialester nebeneinander vorliegen.
- b) Ein Gemisch von mindestens zwei Polycarbonsäuren wird mit einem Alkohol verestert, wobei ein Gemisch von mindestens zwei Volleestern entsteht.
- c) Eine Polycarbonsäure wird mit einem Alkoholgemisch versetzt, wobei ein entsprechendes Gemisch der Vollester entstehen kann.
- d) Eine Polycarbonsäure wird mit einem Alkoholgemisch partiell verestert.
- e) Ein Gemisch von mindestens zwei Carbonsäuren wird mit einem Alkoholgemisch partiell verestert.
- f) Ein Gemisch aus mindestens zwei Polycarbonsäuren wird mit einem Alkoholgemisch partiell verestert.

Bei den Umsetzungen a) bis f) können an Stelle der Polycarbonsäuren auch die entsprechenden Anhydride eingesetzt werden.

15

Großtechnisch werden aromatische Ester, insbesondere die Vollester auf Weg c) häufig aus Alkoholgemischen hergestellt.

Entsprechende Alkoholgemische sind beispielsweise:

C<sub>5</sub>-Alkoholgemische, hergestellt aus linearen Butenen durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung;

C<sub>5</sub>-Alkoholgemische, hergestellt aus Butengemischen, die lineare Butene und Isobuten enthalten, durch Hydroformylierung und anschließende Hydrierung;

C<sub>6</sub>-Alkoholgemische, hergestellt aus einem Penten oder aus einem Gemisch von zwei oder mehreren Pentenen, durch Hydroformylierung und anschließende Hydrierung;

C<sub>7</sub>-Alkoholgemische, hergestellt aus Triethylen oder Dipropen oder einem Hexenisomer oder einem sonstigen Gemisch von Hexenisomeren, durch Hydroformylierung und anschließende Hydrierung;

C<sub>8</sub>-Alkoholgemische, wie 2-Ethylhexanol (2 Isomere), hergestellt durch Aldolkondensation von n-Butyraldehyd und anschließende Hydrierung;

C<sub>9</sub>-Alkoholgemische, hergestellt aus C<sub>4</sub>-Olefinen durch Dimerisierung, Hydroformylierung und Hydrierung. Dabei kann zur Herstellung der C<sub>9</sub>-Alkohole von Isobuten oder von einem Gemisch linearer Butene oder von Gemischen mit linearen Butenen und Isobuten ausgegangen

werden. Die C<sub>4</sub>-Olefine können mit Hilfe unterschiedlicher Katalysatoren dimerisiert werden, wie beispielsweise Protonensäuren, Zeolithe, metallorganische Nickelverbindungen oder feste nickelhaltige Kontakte. Die Hydroformylierung der C<sub>3</sub>-Olefingemische kann mit Hilfe von Rhodium- oder Kobaltkatalysatoren erfolgen. Es gibt daher ein Vielzahl von technischen C<sub>9</sub>-

5 Alkoholgemischen.

C<sub>10</sub>-Alkoholgemische, hergestellt aus Tripropylen durch Hydroformylierung und anschließende Hydrierung; 2-Propylheptanol (2 Isomere), hergestellt durch Aldolkondensation von Valeraldehyd und anschließende Hydrierung;

10 C<sub>10</sub>-Alkoholgemische, hergestellt aus einem Gemisch von mindestens zwei C<sub>5</sub>-Aldehyden durch Aldolkondensation und anschließende Hydrierung;

C<sub>13</sub>-Alkoholgemische, hergestellt aus Hexaethylen, Tetrapropylen oder Tributeten durch Hydroformylierung und anschließende Hydrierung.

Weitere Alkoholgemische können durch Hydroformylierung und anschließende Hydrierung aus  
15 Olefinen bzw. Olefingemischen gewonnen werden, die beispielsweise bei Fischer-Tropsch-Synthesen, bei Dehydrierungen von Kohlenwasserstoffen, Metathesereaktionen, beim Polygasverfahren oder anderen technischen Prozessen anfallen.

Darüber hinaus können auch Olefingemische mit Olefinen unterschiedlicher C-Zahlen für die Herstellung von Alkoholgemischen eingesetzt werden.

20

Im erfindungsgemäßen Verfahren können alle Estergemische, hergestellt aus aromatischen Polycarbonsäuren und den oben genannten Alkoholgemischen, eingesetzt werden. Erfindungsgemäß werden bevorzugt Ester, hergestellt aus Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid und einem Gemisch isomerer Alkohole mit 6 bis 13 C-Atomen,  
25 eingesetzt.

Beispiele für technische Phthalate, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind folgende Produkte mit den Handelsnamen:

30 Vestinol C (Di-n-butylphthalat) (CAS Nr.84-74-2); Vestinol IB (Di-i-butylphthalat) (CAS Nr. 84-69-5); Jayflex DINP (CAS Nr.68515-48-0); Jayflex DIDP (CAS Nr.68515-49-1); Palatinol 9P (68515-45-7), Vestinol 9 (CAS Nr. 28553-12-0); TOTM (CAS Nr. 3319-31-1); Linplast 68-TM, Palatinol N (CAS Nr. 28553-12-0); Jayflex DHP (CAS Nr. 68515-50-4); Jayflex DIOP



(CAS Nr. 27554-26-3); Jayflex UDP (CAS Nr. 68515-47-9); Jayflex DIUP (CAS Nr. 85507-79-5); Jayflex DTD (CAS Nr. 68515-47-9); Jayflex L9P (CAS Nr. 68515-45-7); Jayflex L911P (CAS Nr. 68515-43-5); Jayflex L11P (CAS Nr. 3648-20-2); Witamol 110 (CAS Nr. 68515-51-5); Witamol 118 (Di-n-C8-C10-alkylphthalat) (CAS Nr. 71662-46-9); Unimoll BB  
5 (CAS Nr. 85-68-7); Linplast 1012 BP (CAS Nr. 90193-92-3); Linplast 13XP (CAS Nr. 27253-26-5); Linplast 610P (CAS Nr. 68515-51-5); Linplast 68 FP (CAS Nr. 68648-93-1); Linplast 812 HP (CAS Nr. 70693-30-0); Palatinol AH (CAS Nr. 117-81-7); Palatinol 711 (CAS Nr. 68515-42-4); Palatinol 911 (CAS Nr. 68515-43-5); Palatinol 11 (CAS Nr. 3648-20-2); Palatinol Z (CAS Nr. 26761-40-0); Palatinol DIPP (CAS Nr. 84777-06-0); Jayflex 77 (CAS Nr.  
10 71888-89-6); Palatinol 10 P (CAS Nr. 533-54-0); Vestinol AH (CAS Nr. 117-81-7).

Es sei darauf hingewiesen, dass bei der Kernhydrierung aromatischer Polycarbonsäuren bzw. ihrer Ester aus jedem eingesetzten Isomer mindestens zwei stereoisomere Hydrierprodukte entstehen können. Die Mengenverhältnisse der dabei entstandenen Stereoisomeren zueinander  
15 hängen vom verwendeten Katalysator und von den Hydrierbedingungen ab.

Alle Hydrierprodukte mit beliebigen Verhältnis(sen) der Stereoisomeren zueinander können ohne Auftrennung verwendet werden.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten alicyclischen Polycarbonsäureester als Weichmacher in Kunststoffen. Bevorzugte Kunststoffe sind PVC, Homo- und Copolymere auf Basis von Ethylen, Propylen, Butadien, Vinylacetat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Acrylaten, Acrylaten mit am Sauerstoffatom der Estergruppe gebundenen Alkylresten von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit  
25 einem bis zehn Kohlenstoffatome(n), Styrol, Acrylnitril, Homo- oder Copolymere von cyclischen Olefinen.

Als Vertreter der obigen Gruppen seien beispielsweise folgende Kunststoffe genannt:

Polyacrylate mit gleichen oder verschiedenen Alkylresten mit 4 bis 8 C-Atomen, gebunden am Sauerstoffatom der Estergruppe, insbesondere mit dem n-Butyl-, n-Hexyl-, n-Octyl- und 2-  
30 Ethylhexylrest, und Isononylrest, Polymethacrylat, Polymethylmethacrylat, Methacrylat-Butylacrylat-Copolymere, Methylmethacrylat-Butylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, chloriertes Polyethylen, Nitrilkautschuk, Acrylnitril-Butadien-Styrol-

Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere, , Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Kautschuk, Styrol-Butadien-Elastomere, Methylmethacrylat-Styrol-Butadien-Copolymere und/oder Nitrocellulose.

- 5 Darüber hinaus können die erfindungsgemäß hergestellten alicyclischen Polycarbonsäureester zur Modifizierung von Kunststoffmischungen, beispielsweise der Mischung eines Polyolefins mit einem Polyamid, eingesetzt werden.

10 Gemische aus Kunststoffen und den erfindungsgemäß hergestellten alicyclischen Polycarbonsäureestern sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Geeignete Kunststoffe sind die bereits genannten Verbindungen. Solche Gemische enthalten bevorzugt mindestens 5 Massen-%, besonders bevorzugt 20-80 Massen-%, ganz besonders bevorzugt 30-70 Massen-% der alicyclischen Polycarbonsäureester.

- 15 Gemische aus Kunststoffen, insbesondere PVC, die einen oder mehrere der erfindungsgemäß hergestellten alicyclischen Polycarbonsäureester enthalten, können beispielsweise in folgenden Produkten enthalten sein, bzw. zu deren Herstellung verwendet werden:

Gehäuse für Elektrogeräte, wie beispielsweise Küchengeräte, Computergehäuse, Gehäuse und Bauteile von Phono- und Fernsehgeräte, Rohrleitungen, Apparate, Kabel,  
20 Drahtummantelungen, Isolierbändern, Fensterprofilen, im Innenausbau, im Fahrzeug- und Möbelbau, Plastisole, in Bodenbelägen, medizinische Artikel, Lebensmittelverpackungen, Dichtungen, Folien, Verbundfolien, Schallplatten, Kunstleder, Spielzeug, Verpackungsbehälter, Klebebandfolien, Bekleidung, Beschichtungen, als Fasern für Gewebe.

- 25 Neben den obengenannten Anwendungen können die erfindungsgemäß hergestellten alicyclischen Polycarbonsäureester als Schmierölkomponente, als Bestandteil von Kühlflüssigkeiten und Metallbearbeitungsflüssigkeiten verwendet werden. Ebenso können sie als Komponente in Farben, Lacken, Tinten und Klebstoffen eingesetzt werden.

30

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne deren Anwendungsbreite, die sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt, einzuschränken.

**Beispiele**

In den folgenden Beispielen wurden Katalysatoren eingesetzt, die aus den in der Tabelle 1 zusammen mit den für die Erfindung relevanten physikalischen Daten aufgelisteten Trägermaterialien hergestellt worden waren.

5

**Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten Träger**

Material	BET-Oberfläche in g/m <sup>2</sup> nach DIN 66131 (N <sub>2</sub> - Adsorption)	mittlerer Porendurch- messer dp in nm nach DIN 66133 (Hg-Porosimetrie)	Gesamt- poren- volumen in ml/g	Anteil des Poren- volumens der Makro- poren in %	Anteil des Poren- volumens der Summe aus Meso- und Mikroporen in %	Hersteller oder Typenbe- zeichnung
A: TiO <sub>2</sub>	48	34,2	0,46	< 5	> 95	Degussa Aerolyst 7711
B: ZrO <sub>2</sub>	56	25,1	0,29	> 55	< 45	Degussa H0907
C: α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nicht erfinderisch	7	206,5	0,64	> 97	< 3	Axence SP 512

Das Gesamtporenvolumen wurde aus der Summe der Porenvolumina der Poren mit dp > 7,6 nm (bestimmt mit der Hg-Porosimetrie) und Poren mit dp < 7,6 nm (bestimmt mit der N<sub>2</sub>-Adsorptionsmethode) ermittelt.

**Herstellung der Hydrierkatalysatoren A, B und C**

Für die Herstellung von Hydrierkatalysatoren auf der Basis der in Tabelle 1 aufgeführten Träger, wurden die Träger zuerst bei 80 °C getrocknet. Nach der Trocknung wurden die Träger mit einer wässrigen Ruthenium (III)-Nitrat-Lösung, die eine Konzentration von 0,8 Massen-% Ruthenium enthielt, getränkt oder sprühgetrocknet.

Für die Tränkung des Trägers wurde die salpetersaure Ru-Lösung mit Wasser auf ein dem Porenvolumen des Trägers entsprechendes Volumen verdünnt.

Das Aufbringen der Ru-Lösung auf das Trägermaterial erfolgte durch Auftropfen oder vorzugsweise durch gleichmäßiges Versprühen unter Umwälzung des Trägers. Nach der Trocknung bei 120 °C unter Stickstoff wurde der mit Ruthenium-Salz belegte Träger im Wasserstoff/Stickstoff-Gemisch (Verhältnis 1 : 9) bei 200 °C über 6 Stunden lang aktiviert (reduziert).

**Anmerkung:** Die so hergestellten Katalysatoren wurden im folgenden Text mit dem gleichen Großbuchstaben wie der zugrundeliegende Träger bezeichnet, wobei in einer nachgestellten Klammer das Aktivmetall und dessen Gehalt angegeben wurde.

10

#### Hydrierbeispiele 1 – 5

Die Hydrierversuche wurden nach folgender allgemeinen Vorschrift durchgeführt:

90,7 g des Katalysators wurden in einem Katalysatorkörbchen vorgelegt, in einem 1000 ml-Druckreaktor sorgfältig nach obiger Vorschrift im Wasserstoffstrom reduziert und dann mit 590 g flüssigem Diisononylphthalat (Vestinol 9, OXENO Olefinchemie GmbH) versetzt. Die Hydrierung des DINP erfolgte mit reinem Wasserstoff. Nach Hydrierung des Einsatzstoffes wurde der Reaktor entspannt und das Reaktionsgemisch mittels Gaschromatographie auf seinen Gehalt am Zielprodukt Cyclohexan-1,2-dicarbonsäurediisononylester (DINCH) analysiert. Der Umsatz an DINP betrug danach stets < 99,9 %.

20

Die Versuchsbedingungen der Hydrierbeispiele und deren Ergebnisse wurde in Tabelle 2 zusammengefasst:

**Tabelle 2: DINP-Hydrierung / Hydrierbeispiele**

Hydrierbeispiele	Katalysator	Edukt	Druck in bar	Temperatur in °C	Reaktionszeit in Stunden	Gehalt an DINCH in %
1	A (1 % Ru)	DINP	200	80	3,5	99,4
2	A (1 % Ru)	DINP	200	120	1	99,2
3	A (1 % Ru)	DINP	50	120	2,5	99,3
4	B (1 % Ru)	DINP	200	120	2	99,5
5	C (1 % Ru)	DINP	200	80	20	99,4

25

**Beispiel 6: Hydrierung von Phthalsäuremonoisononylester**

444 g Phthalsäureanhydrid (3 mol) und 432 g Isononanol (3 mol) (Vorstufe von Vestinol 9) wurden in einem Rundkolben mit Innenthermometer, Rührer und aufgesetztem Rückflusskühler langsam erhitzt. Bei einer Temperatur von 117 °C begann die  
5 Monoesterbildung, was sich durch einen starken Temperaturanstieg bemerkbar machte. Sofort nach Ansteigen der Temperatur wurde die Wärmezufuhr unterbrochen. Nach etwa 10 Minuten wurde der Ansatz, der inzwischen seine Endtemperatur von etwa 150 °C erreicht hatte, abgekühlt.

Gaschromatographisch ließ sich eine Zusammensetzung von etwa 95 Massen-% Monoester, 3  
10 Massen-% Diester, 0,5 Massen-% Isononanol und 1,5 Massen-% Phthalsäure ermitteln.

487 g (1,67 mol bezogen auf reinen Monoester) dieses Gemisches wurden ohne weitere Aufarbeitung mit 240 g (1,67 mol) Isononanol (Vorstufe von Vestinol 9) gemischt und unter Stickstoffatmosphäre in einem 1000 ml-Reaktor eingefüllt. Nach Zugabe von 70,7 g des  
15 Katalysators A (1 % Ru) wurde bei 200 bar und 120 °C mit Wasserstoff hydriert. Nach Beendigung der Kernhydrierung der aromatischen Carbonsäurederivate wurde der Reaktor entspannt. Der Reaktorausstrag wurde in eine Standard-Veresterungsapparatur überführt, mit weiteren 120 g (0,83 mol) Isononanol und etwa 0,07 g Tetrabutyltitanat gemischt und unter Standardbedingungen zum Diisononylcyclohexan-1,2-dicarboxylat (DINCH) verestert.

20 Nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols, Neutralisation und Aufarbeitung des Rohprodukts durch Wasserdampfdestillation konnte DINCH in einer Reinheit von 99,4 % erhalten werden.

25

**Beispiel 7: Säurestabilität eines erfindungsgemäßen Katalysators**

In Gegenwart von Katalysator A (1 % Ru) wurde eine gesättigte wässrige Lösung von Phthalsäure bei 100 °C und 100 bar zu 1.2-Cyclohexandicarbonäure hydriert. Nach Beendigung der Hydrierung wurde die Lösung abgelassen, und Reaktor sowie Katalysator mit Methanol,  
30 Isononanol und DINP gespült. Anschließend wurde wieder DINP unter zu Beispiel 2 analogen Bedingungen hydriert. Es wurde festgestellt, dass die Hydrierung bei gleichen Selektivitäten bei einer mindestens gleichen Aktivität ablief.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, sind die erfindungsgemäßen Katalysatoren A und B den Katalysatoren C bezüglich ihrer Aktivität klar überlegen.

**Patentansprüche:**

1. Katalysator zur Hydrierung aromatischer Verbindungen zu den entsprechenden alicyclischen Verbindungen, der mindestens ein Metall der achten Nebengruppe des Periodensystems auf oder in einem Trägermaterial enthält,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
dass das Trägermaterial einen mittleren Porendurchmesser von 25 bis 50 nm und eine spezifische Oberfläche größer 30 m<sup>2</sup>/g aufweist.
- 10 2. Katalysator nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass über 90 % des Gesamtporenvolumens der Trägermaterialien auf Meso- und Mikroporen mit einem Durchmesser zwischen 0.1 und 50 nm entfällt.
- 15 3. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Trägermaterial Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Alumosilikat, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid und/oder Zinkoxid oder deren Gemische enthält.
- 20 4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Katalysator zusätzlich mindestens ein Metall der ersten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält.
- 25 5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Katalysator zusätzlich mindestens ein Metall der siebten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält.
- 30 6. Verfahren zur katalytischen Hydrierung von aromatischen Verbindungen mit Wasserstoffhaltigen Gasen an einem Katalysator, der mindestens ein Metall der achten Nebengruppe

des Periodensystems auf oder in einem Trägermaterial enthält,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Trägermaterial einen mittleren Porendurchmesser von 25 bis 50 nm und eine  
spezifische Oberfläche größer 30 m<sup>2</sup>/g aufweist.

5

## 7. Verfahren nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet,  
dass über 90 % des Gesamtporenvolumens der Trägermaterialien auf Meso- und  
Mikroporen mit einem Durchmesser zwischen 0.1 und 50 nm entfällt.

10

## 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7,

dadurch gekennzeichnet,  
dass das Trägermaterial Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumoxid,  
Alumosilikat, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid und/oder Zinkoxid oder  
deren Gemische enthält.

15

## 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,  
dass der Katalysator zusätzlich mindestens ein Metall der ersten Nebengruppe des  
Periodensystems der Elemente enthält.

20

## 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,  
dass der Katalysator zusätzlich mindestens ein Metall der siebten Nebengruppe des  
Periodensystems der Elemente enthält.

25

## 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,  
dass als aromatische Verbindung Benzol-, Diphenyl-, Naphthalin-, Diphenyloxid- oder  
Anthracencarbonsäure, deren Anhydride und/oder die entsprechenden Ester eingesetzt  
werden.

30



12. Verfahren nach Anspruch 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Alkoholkomponenten der Ester der organischen Verbindungen Alkoxyalkyl-, Cycloalkyl-, und/oder Alkylgruppen mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, verzweigt oder

5 unverzweigt, jeweils gleich oder unterschiedlich sind.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/04386

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B01J23/46 B01J21/06 B01J35/10 C07C5/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 54 347 A (DEGUSSA) 8 May 2002 (2002-05-08) examples	1-12
X	WO 98 57913 A (HAAS THOMAS ;FREUND ANDREAS (DE); SAUER JORG (DE); TACKE THOMAS (D) 23 December 1998 (1998-12-23) examples	1-5
X	EP 0 324 984 A (BAYER AG) 26 July 1989 (1989-07-26) examples	1-12
X	US 5 578 546 A (MASCHMEYER DIETRICH ET AL) 26 November 1996 (1996-11-26) claims 1-5; examples	1-12
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 July 2003

Date of mailing of the international search report

06/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schoofs, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/04386

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 636 108 A (BRAKE LOREN D) 18 January 1972 (1972-01-18) column 5, line 11 - line 32; examples	1-12
X	DE 29 09 663 A (SANKIO CHEMICAL CO; SHINETSU CHEMICAL CO) 27 September 1979 (1979-09-27) examples	1-12
X	EP 0 067 058 A (MONSANTO CO) 15 December 1982 (1982-12-15) examples	1-12
X	US 5 202 475 A (COOK STEVEN L ET AL) 13 April 1993 (1993-04-13) column 3, line 4 - column 4, line 39	1-12
A	WO 99 32427 A (BREITSCHIEDEL BORIS ; HENKELMANN JOCHEM (DE); BASF AG (DE); PINKOS) 1 July 1999 (1999-07-01) cited in the application	
A	WO 00 78704 A (BREITSCHIEDEL BORIS ; BASF AG (DE); THIL LUCIEN (DE); BRUNNER MELAN) 28 December 2000 (2000-12-28) cited in the application	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP 03/04386

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10054347	A	08-05-2002	DE 10054347 A1 CA 2427639 A1 WO 0236260 A1 US 2002087036 A1	08-05-2002 01-05-2003 10-05-2002 04-07-2002
WO 9857913	A	23-12-1998	DE 19737190 A1 AU 7973098 A BR 9810113 A CN 1260772 T EP 0993426 A1 JP 2002516614 T WO 9857913 A1 US 6232511 B1	21-01-1999 04-01-1999 08-08-2000 19-07-2000 19-04-2000 04-06-2002 23-12-1998 15-05-2001
EP 0324984	A	26-07-1989	DE 3801756 A1 DE 3860946 D1 EP 0324984 A1 JP 2004447 A US 4952549 A	03-08-1989 06-12-1990 26-07-1989 09-01-1990 28-08-1990
US 5578546	A	26-11-1996	DE 4328007 A1 DE 59403525 D1 EP 0639403 A2 ES 2106415 T3 JP 7080305 A ZA 9406297 A	23-02-1995 04-09-1997 22-02-1995 01-11-1997 28-03-1995 23-03-1995
US 3636108	A	18-01-1972	BE 691615 A CH 485646 A DE 1593289 A1 FR 1510239 A GB 1176337 A LU 52649 A1 NL 6618015 A ,B CH 521940 A CH 515882 A DE 1593293 A1 FR 1527780 A GB 1122609 A JP 49038262 B LU 52622 A1 NL 6618017 A ,B	22-06-1967 15-02-1970 30-07-1970 19-01-1968 01-01-1970 20-02-1967 26-06-1967 30-04-1972 30-11-1971 16-07-1970 07-06-1968 07-08-1968 16-10-1974 20-02-1967 26-06-1967
DE 2909663	A	27-09-1979	JP 54122253 A CH 639053 A5 DE 2909663 A1 FR 2419925 A1 GB 2016449 A ,B NL 7901945 A US 4343955 A	21-09-1979 31-10-1983 27-09-1979 12-10-1979 26-09-1979 17-09-1979 10-08-1982
EP 0067058	A	15-12-1982	US 4384142 A AU 546303 B2 AU 8467382 A BR 8203345 A CA 1175071 A1 DE 3261126 D1 EP 0067058 A1	17-05-1983 29-08-1985 16-12-1982 17-01-1984 25-09-1984 06-12-1984 15-12-1982

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/04386

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0067058	A		ES 8304533 A1	01-06-1983
			IN 155993 A1	20-04-1985
			JP 1808170 C	10-12-1993
			JP 5000376 B	05-01-1993
			JP 57212145 A	27-12-1982
			KR 8600751 B1	18-06-1986
			MX 157607 A	05-12-1988
			ZA 8204021 A	27-04-1983
US 5202475	A	13-04-1993	US 5118841 A	02-06-1992
			AT 132844 T	15-01-1996
			CA 2117188 A1	01-04-1993
			DE 69207608 D1	22-02-1996
			DE 69207608 T2	23-05-1996
			DK 610248 T3	05-02-1996
			EP 0610248 A1	17-08-1994
			ES 2082509 T3	16-03-1996
			GR 3019513 T3	31-07-1996
			JP 7507041 T	03-08-1995
			WO 9306076 A1	01-04-1993
WO 9932427	A	01-07-1999	DE 19756913 A1	24-06-1999
			DE 19832088 A1	20-01-2000
			AU 759882 B2	01-05-2003
			AU 2613399 A	12-07-1999
			BR 9813786 A	03-10-2000
			CA 2315223 A1	01-07-1999
			CN 1285815 T	28-02-2001
			DE 29824628 U1	29-11-2001
			DE 59808306 D1	12-06-2003
			WO 9932427 A1	01-07-1999
			EP 1314714 A2	28-05-2003
			EP 1042273 A1	11-10-2000
			JP 2001526252 T	18-12-2001
			US 6284917 B1	04-09-2001
			US 2002019559 A1	14-02-2002
			ZA 9811614 A	19-06-2000
WO 0078704	A	28-12-2000	DE 19927978 A1	21-12-2000
			AU 5971700 A	09-01-2001
			CA 2374924 A1	28-12-2000
			CN 1356973 T	03-07-2002
			WO 0078704 A1	28-12-2000
			EP 1194396 A1	10-04-2002
			JP 2003502399 T	21-01-2003

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP03/04386**

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
**See Supplemental Sheet**
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP03/04386**

**Box I.2**

The current Claims 1-12 relate to a catalyst (Claim 1) and to a process for the catalytic hydrogenation of aromatic compounds (Claim 6) defined by the following parameters:

- P1: average pore diameter 25 to 50 nm
- P2: specific surface area greater than 30 m<sup>2</sup>/g

The use of these parameters in this context seems to create a problem of clarity (PCT Article 6). The parameters chosen by the applicant cannot be compared with what is disclosed in the prior art. The lack of clarity is such that it is not possible to carry out a full and meaningful search. The search was therefore confined to ruthenium substrate catalysts used for the catalytic hydrogenation of aromatic compounds.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen  
 PCT/EP 03/04386

 A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 B01J23/46 B01J21/06 B01J35/10 C07C5/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 100 54 347 A (DEGUSSA) 8. Mai 2002 (2002-05-08) Beispiele	1-12
X	WO 98 57913 A (HAAS THOMAS ;FREUND ANDREAS (DE); SAUER JORG (DE); TACKE THOMAS (D) 23. Dezember 1998 (1998-12-23) Beispiele	1-5
X	EP 0 324 984 A (BAYER AG) 26. Juli 1989 (1989-07-26) Beispiele	1-12
X	US 5 578 546 A (MASCHMEYER DIETRICH ET AL) 26. November 1996 (1996-11-26) Ansprüche 1-5; Beispiele	1-12
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*g\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/08/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schoofs, B



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04386

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 636 108 A (BRAKE LOREN D) 18. Januar 1972 (1972-01-18) Spalte 5, Zeile 11 - Zeile 32; Beispiele	1-12
X	DE 29 09 663 A (SANKIO CHEMICAL CO; SHINETSU CHEMICAL CO) 27. September 1979 (1979-09-27) Beispiele	1-12
X	EP 0 067 058 A (MONSANTO CO) 15. Dezember 1982 (1982-12-15) Beispiele	1-12
X	US 5 202 475 A (COOK STEVEN L ET AL) 13. April 1993 (1993-04-13) Spalte 3, Zeile 4 - Spalte 4, Zeile 39	1-12
A	WO 99 32427 A (BREITSCHIEDL BORIS ; HENKELMANN JOCHEM (DE); BASF AG (DE); PINKOS) 1. Juli 1999 (1999-07-01) in der Anmeldung erwähnt	
A	WO 00 78704 A (BREITSCHIEDL BORIS ; BASF AG (DE); THIL LUCIEN (DE); BRUNNER MELAN) 28. Dezember 2000 (2000-12-28) in der Anmeldung erwähnt	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/04386

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10054347 A	08-05-2002	DE 10054347 A1 CA 2427639 A1 WO 0236260 A1 US 2002087036 A1	08-05-2002 01-05-2003 10-05-2002 04-07-2002
WO 9857913 A	23-12-1998	DE 19737190 A1 AU 7973098 A BR 9810113 A CN 1260772 T EP 0993426 A1 JP 2002516614 T WO 9857913 A1 US 6232511 B1	21-01-1999 04-01-1999 08-08-2000 19-07-2000 19-04-2000 04-06-2002 23-12-1998 15-05-2001
EP 0324984 A	26-07-1989	DE 3801756 A1 DE 3860946 D1 EP 0324984 A1 JP 2004447 A US 4952549 A	03-08-1989 06-12-1990 26-07-1989 09-01-1990 28-08-1990
US 5578546 A	26-11-1996	DE 4328007 A1 DE 59403525 D1 EP 0639403 A2 ES 2106415 T3 JP 7080305 A ZA 9406297 A	23-02-1995 04-09-1997 22-02-1995 01-11-1997 28-03-1995 23-03-1995
US 3636108 A	18-01-1972	BE 691615 A CH 485646 A DE 1593289 A1 FR 1510239 A GB 1176337 A LU 52649 A1 NL 6618015 A ,B CH 521940 A CH 515882 A DE 1593293 A1 FR 1527780 A GB 1122609 A JP 49038262 B LU 52622 A1 NL 6618017 A ,B	22-06-1967 15-02-1970 30-07-1970 19-01-1968 01-01-1970 20-02-1967 26-06-1967 30-04-1972 30-11-1971 16-07-1970 07-06-1968 07-08-1968 16-10-1974 20-02-1967 26-06-1967
DE 2909663 A	27-09-1979	JP 54122253 A CH 639053 A5 DE 2909663 A1 FR 2419925 A1 GB 2016449 A ,B NL 7901945 A US 4343955 A	21-09-1979 31-10-1983 27-09-1979 12-10-1979 26-09-1979 17-09-1979 10-08-1982
EP 0067058 A	15-12-1982	US 4384142 A AU 546303 B2 AU 8467382 A BR 8203345 A CA 1175071 A1 DE 3261126 D1 EP 0067058 A1	17-05-1983 29-08-1985 16-12-1982 17-01-1984 25-09-1984 06-12-1984 15-12-1982

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/04386

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0067058 A		ES 8304533 A1	01-06-1983
		IN 155993 A1	20-04-1985
		JP 1808170 C	10-12-1993
		JP 5000376 B	05-01-1993
		JP 57212145 A	27-12-1982
		KR 8600751 B1	18-06-1986
		MX 157607 A	05-12-1988
		ZA 8204021 A	27-04-1983
US 5202475 A	13-04-1993	US 5118841 A	02-06-1992
		AT 132844 T	15-01-1996
		CA 2117188 A1	01-04-1993
		DE 69207608 D1	22-02-1996
		DE 69207608 T2	23-05-1996
		DK 610248 T3	05-02-1996
		EP 0610248 A1	17-08-1994
		ES 2082509 T3	16-03-1996
		GR 3019513 T3	31-07-1996
		JP 7507041 T	03-08-1995
		WO 9306076 A1	01-04-1993
WO 9932427 A	01-07-1999	DE 19756913 A1	24-06-1999
		DE 19832088 A1	20-01-2000
		AU 759882 B2	01-05-2003
		AU 2613399 A	12-07-1999
		BR 9813786 A	03-10-2000
		CA 2315223 A1	01-07-1999
		CN 1285815 T	28-02-2001
		DE 29824628 U1	29-11-2001
		DE 59808306 D1	12-06-2003
		WO 9932427 A1	01-07-1999
		EP 1314714 A2	28-05-2003
		EP 1042273 A1	11-10-2000
		JP 2001526252 T	18-12-2001
		US 6284917 B1	04-09-2001
		US 2002019559 A1	14-02-2002
		ZA 9811614 A	19-06-2000
WO 0078704 A	28-12-2000	DE 19927978 A1	21-12-2000
		AU 5971700 A	09-01-2001
		CA 2374924 A1	28-12-2000
		CN 1356973 T	03-07-2002
		WO 0078704 A1	28-12-2000
		EP 1194396 A1	10-04-2002
		JP 2003502399 T	21-01-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/04386

## Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.  
☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

## Fortsetzung von Feld I.2

Die geltenden Patentansprüche 1 bis 12 sind auf einen Katalysator (Anspruch 1) und ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung von aromatischen Verbindungen (Anspruch 6), die mittels folgender Parameter definiert werden, zu beziehen:

P1: mittleren Porendurchmesser 25 bis 50 nm  
P2: spezifische Oberfläche grösser als 30 m<sup>2</sup>/g

Die Verwendung dieser Parameter muss im gegebenen Zusammenhang als Mangel an Klarheit im Sinne von Art. 6 PCT erscheinen. Es ist unmöglich, die vom Anmelder gewählten Parameter mit dem zu vergleichen, was der Stand der Technik hierzu offenbart. Der Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle vollständige Recherche unmöglich macht. Daher wurde die Recherche beschränkt auf Ru-Trägerkatalysatoren die zur katalytischen Hydrierung von aromatischen Verbindungen eingesetzt werden.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.